

#2

EP 03 / 14364

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 27 FEB 2004

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen:

102 59 048.6

Anmeldetag:

17. Dezember 2002

Anmelder/Inhaber:

EMS-CHEMIE AG, Domat / Ems/CH

Bezeichnung:

Copolyamide

IPC:

C 08 G, C 08 L

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 07. November 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

BEST AVAILABLE COPY

Pfenning, Meinig & Partner GbR



Patentanwälte
European Patent Attorneys
European Trademark Attorneys

Dipl.-Ing. J. Pfenning (-1994)
Dipl.-Phys. K. H. Meinig (-1995)
Dr.-Ing. A. Butenschön, München
Dipl.-Ing. J. Bergmann*, Berlin
Dipl.-Chem. Dr. H. Reitzle, München
Dipl.-Ing. U. Grambow, Dresden
Dipl.-Phys. Dr. H. Gleiter, München
Dr.-Ing. S. Golkowsky**, Berlin

*auch Rechtsanwalt
**nicht Eur. Pat. Alt.

80336 München, Mozartstraße 17

Telefon: 089/530 93 36

Telefax: 089/53 22 29

e-mail: muc@pmp-patent.de

10719 Berlin, Joachimstaler Str. 10-12

Telefon: 030/88 44 810

Telefax: 030/881 36 89

e-mail: bln@pmp-patent.de

01217 Dresden, Gostritzer Str. 61-63

Telefon: 03 51/87 18 160

Telefax: 03 51/87 18 162

e-mail: dd@pmp-patent.de

München,
17. Dezember 2002.
OZ 915-DE (SE)

EMS-CHEMIE AG
Reichenauerstrasse

7013 Domat / Ems
SCHWEIZ

Copolyamide

Zusammenfassung

5

Die Erfindung betrifft teilkristalline, thermoplastisch verarbeitbare, teilaromatische Copolyamide, herstellbar durch Kondensation von mindestens den folgenden Monomeren bzw. dessen Vorkondensaten:

10

a) Terephthalsäure

b) wenigstens einer dimerisierten Fettsäure mit bis zu 36 Kohlenstoffatomen und

15

c) wenigstens eines aliphatischen Diamins der Formel $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_x-\text{NH}_2$, worin x eine ganze Zahl von 6-18 bedeutet.

20

EMS-Chemie AG

OZ 915-DE

Copolyamide

Die vorliegende Erfindung betrifft teilkristalline, thermoplastische verarbeitbare teilaromatische Copolyamide, die neben Terephthalsäure und mindestens einem aliphatischen Diamin $H_2N-(CH_2)_x-NH_2$ mit $x = 6-12$ noch mindestens eine dimerisierte Fettsäure mit 36 Kohlenstoffatomen sowie gegebenenfalls weitere aromatische Dicarbonsäuren, aliphatische Dicarbonsäuren und Lactame oder ω -Aminocarbonsäuren enthalten und denen durch diese Auswahl der Komponenten eine gegenüber vergleichbaren teilaromatischen Copolyamiden erhöhte Zähigkeit verliehen wird.

Teilkristalline, teilaromatische Copolyamide mit Hexamethylen-terephthalamid-Einheiten neben anderen Amideinheiten wurden vor etwa 12 Jahren in den Markt

eingeführt und gehören seitdem zum festen Bestand thermoplastisch verarbeitbarer Konstruktionswerkstoffe. Dank ihrer hohen Schmelzpunkte von bis zu ca. 330°C zeichnen sich diese Produkte in Form ihrer glasfaserverstärkter Compounds durch eine sehr hohe Wärmeformbeständigkeit (HDT = Heat Distortion Temperature) aus. Zudem sind diese Produkte gegen viele aggressive Chemikalien auch bei vergleichsweise hohen Temperaturen noch beständig, was sie zusammen mit ihren hohen HDT-Werten für Anwendungen geeignet macht, die mit konventionellen Polyamiden, z.B. PA6 oder PA66, nicht mehr realisiert werden können.

Eingehend beschrieben sind diese Produkte, für die sich inzwischen die allgemein akzeptierte Bezeichnung „Polyphthalamide“ eingebürgert hat, - zum Teil aber auch die Verfahren zu ihrer Herstellung - in zahlreichen Patentschriften, zum Beispiel in der US-PS 4.603.166, US-PS 4.831.108, US-PS 5.098.940, US-PS 5.302.691, WO 90/02017, WO 92/10525, WO 95/01389, EP-PS 0360611, EP-PS 0449.466, EP-PS 0550314, EP-PS 0550315, EP-PS 0693515 und DE-PS 4329676.

Die insgesamt ausgezeichneten Eigenschaften der Polyphthalamide dürfen jedoch nicht darüber hinweg täuschen, dass es bei einigen ihrer Eigenschaften noch erheblichen Verbesserungsbedarf gibt. Insbesondere die Zähigkeit dieser Produkte, ausgedrückt durch ihre Schlag- und Kerbschlagzähigkeit, und häufig auch ihre Reißdehnung genügen nicht allen Anforderungen.

Daher ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, neuartige teilkristalline, thermoplastisch verarbeit-

5 bare, teilaromatische Copolyamide mit erhöhter Zähig-
keit bereitzustellen. Als zweite Aufgabe der Erfin-
dung soll die Polymerstruktur dieser Produkte dabei
so abgeändert werden, dass keine Änderung des Her-
stellungsverfahrens notwendig wird, die erfindungsge-
mässen Polyphthalamide also nach den bekannten Ver-
fahren des Standes der Technik hergestellt werden
10 können. Diese Aufgabe wird durch die teilkristalli-
nen, thermoplastisch verarbeitbaren, teilaromatischen
Copolyamide nach den Ansprüchen 1 bis 13, die nach
Anspruch 14 zur Herstellung von Gegenständen mittels
thermoplastischer Verarbeitungsverfahren verwendet
werden können, gelöst.

15 Gelöst wird diese Aufgabe mit Copolyamiden, die aus
bestimmten ausgewählten Monomeren bzw. Vorkondensaten
hiervon erhalten worden sind: Neben Terephthalsäure
(Komponente a) wird, wenigstens eine dimerisierte
Fettsäure b) mit bis zu 36 Kohlenstoffatomen einge-
20 setzt sowie wenigstens ein aliphatisches Diamin der
Formel $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_x-\text{NH}_2$ (Komponente c) worin x eine ganze
Zahl von 6-18 bedeutet. Gegebenenfalls werden weitere
Monomere d), e) und f) (Ansprüche 2 bis 5) einge-
setzt. Das erhaltene Copolymer hat bevorzugt einen
25 mittels DSC gemessenen Schmelzpunkt von höchstens
335°C.

30 Die vorstehend beschriebenen Monomeren Ausgangskompo-
nenten a) bis c) gegebenenfalls mit d)- f) werden da-
bei in solchen molaren Verhältnissen eingesetzt die
zu Endprodukten führen die teilkristallin sind und
einen Schmelzpunkt mittels DSC aufweisen der höch-

stens 335°C beträgt.

Nachfolgend werden die einzelnen Monomere näher beschrieben.

5

Die dimerisierten Fettsäuren b) werden aus monomeren ungesättigten Fettsäuren mit gewöhnlich 18 Kohlenstoffatomen durch eine spezifische Oligomerisationsreaktion erhalten. Bedingt durch diese Reaktion entstehen neben einer ungesättigten dimerisierten auch kleinere Mengen der trimerisierten Fettsäure. Durch anschließende katalytische Hydrierung können die C-C-Doppelbindungen entfernt werden. Der Begriff „dimerisierte Fettsäure“, wie er hier verwendet wird, bezieht sich auf beide Typen dieser Dicarbonsäuren, die gesättigten und die ungesättigten. Einzelheiten zur Struktur und den Eigenschaften der dimerisierten Fettsäuren finden sich im entsprechenden Merkblatt „Pripol C₃₆-Dimersäure“ der Firma UNICHEMA (Emmerich, D) oder in der Broschüre der Firma COGNIS (Düsseldorf, D) „Empol Dimer and Polybasic Acids; Technical Bulletin 114C (1997)“. Zur Herstellung von Polyamiden werden dimerisierte Fettsäuren mit einem Gehalt an trimerisierter Fettsäure von höchstens 3 Gew-% verwendet. Es gibt sehr viele solcher Polyamide, die gewöhnlich sehr niedrig schmelzen oder gar keinen Schmelzpunkt aufweisen, hoch flexibel bis gummiartig sind und zur Herstellung flexibler Produkte wie Binder, Schuhkleber und Klebefilme verwendet werden. In der CA-PS 861.620 sind derartige Produkte zum Beispiel beschrieben. Nur wenige, mit dimerisierten Fettsäuren modifizierte teilaromatische Copolyamide

10

15

20

25

30

sind bekannt, die eine hohe Steifigkeit und Festigkeit aufweisen. Produkte dieses Typs sind zum Beispiel in der US-PS 5.177.178 beschrieben, wobei es sich allerdings um amorphe Copolyamide handelt, die neben einer dimerisierten Fettsäure eine aromatische Dicarbonsäure und wenigstens ein cycloaliphatisches Diamin enthalten. Die Funktion der dimerisierten Fettsäure besteht hier darin, die Wasseraufnahme dieser amorphen Copolyamide zu verringern und die mit der Wasserabsorption verbundene Abnahme der Glasübergangstemperatur zu begrenzen (siehe Spalte 2, Zeile 18-23 und 48-54). In Spalte 4, Zeile 4-5 wird behauptet, die amorphen Copolyamide zeichneten sich durch eine hohe Schlagfestigkeit („...high...impact resistance.“) aus. Tatsächlich hat eine Überprüfung der Schlag- und Kerbschlagzähigkeit (Messmethoden: siehe unten) des Produktes nach Beispiel 1 gerade einmal Werte von 27 und 0,5 kJ/m² ergeben, was einem ausgesprochen spröden Bruchverhalten gleich kommt und nicht einmal den geringsten Anforderungen genügt. Die EP-PS 0469435 beansprucht ebenfalls dimerisierte Fettsäuren enthaltende amorphe Copolyamide, die sich von den Produkten der US-PS 5.177.178 in der Struktur des verwendeten cycloaliphatischen Diamins unterscheiden. Mit den Schlag- und Kerbschlagzähigkeiten verhält es sich hier nicht viel anders als bei der US-PS 5.177.178. Die Kerbschlagzähigkeiten der Copolyamide von Beispiel 3 und 4 werden mit 0,7 und 0,6 kJ/m² angegeben, die Schlagzähigkeiten von Beispiel 4 mit 35,3 kJ/m². Schliesslich sagen die US-PS 5.177.178 und die EP-PS 0469435 nichts über mögliche Effekte dimerisierter Fettsäuren als Bestandteil teilkristal-

5 liner, teilaromatischer Copolyamide aus. Letzteres gilt auch für die US-PS 5.708.125, welche dimerisierte Fettsäuren als Cokomponenten von Vorkondensaten amorph oder teilkristalliner teilaromatischer Copolyamide zwar zulässt, aber weder solche Beispiele enthält noch irgendwelche Angaben über die Eigenschaften möglicher polymerer Endprodukte macht.

10 Bei der Komponente c) handelt es sich um aliphatische Diamine der Formel $H_2N-(CH_2)_x-NH_2$, worin x eine ganze Zahl von 6-18 bedeutet. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemässen Copolyamide Hexamethylendiamin, 1,9-Diaminononan, 1,10-Diaminodecan, oder 1,12-Diaminododecan.

15 Gegebenenfalls können die erfindungsgemässen Copolyamide eine weitere aromatische Dicarbonsäure (d)), eine aliphatische Dicarbonsäure (e)) und ein Lactam oder eine ω -Aminocarbonsäure (f)) mit 6-12 Kohlenstoffatomen enthalten, wobei bei d) die Isophthalsäure, bei e) die Adipinsäure und bei f) Laurinlactam oder ω -Aminolaurinsäure, bevorzugt ist.

20 Der Schmelzpunkt der erfindungsgemässen Copolyamide beträgt höchstens 335°C und für die in den Ansprüchen 7, 8, 9 und 10 definierten Copolyamiden liegt er mindestens bei den dort angegebenen Temperaturen.

25 Die vorliegende Erfindung betrifft teilaromatische Copolyamide, die aber nicht über ihren gesamten Zusammensetzungsbereich teilkristallin sind und mithin nicht immer einen Schmelzpunkt besitzen. Es ist des-

30

halb angebracht, Kriterien anzugeben, die es erlauben, zwischen teilkristallinen und amorphen Copolyamiden zu unterscheiden und zusätzlich den Schmelzpunkt der teilkristallinen Produkte anzugeben. Bei den amorphen Polyamiden bietet diesbezüglich z.B. der Artikel "Structure Property Relationship in Amorphous Polyamides" von J.G. Dolden, erschienen in Polymer 1976, Vol. 17, Seiten 875 bis 892, wertvolle Hilfestellung. Die Vorhersage von Teilkristallinität teilaromatischer Copolyamide ist wenigstens für die Gruppe der sogenannten isomorphen Copolyamide sicher möglich. Beispiele derartiger Systeme sind PA-66/6T, PA-46/4T, PA-106/10T und PA-68/6PBDA auf Basis Hexamethyldiamin (HMD)/Adipinsäure (ADS)/Terephthalsäure (TPS) bzw. Tetramethyldiamin/ADS/TPS bzw. Decamethyldiamin/ADS/TPS und HMD/Suberinsäure/p-Benzoldiessigsäure (PBDA). Näheres dazu ist in zahlreichen Publikationen zu finden, z.B. bei H. Plimmer et al. in der Brit. Pat. Appl. 604/49, Imperial Chemical Industries Ltd. (1949); R. Gabler, CH-A-280 367, Inventa AG (1949); M. Levin und S.C. Temin, J. Polym. Sci. 49, 241-249 (1961); T. Sakashita et al. in der US-A-4 607 073, Mitsui Petrochemical Industries Ltd. (1985); bei S. Yamamoto und T. Tataka, EP-A-0 449 466, Mitsui Petrochemical Industries sowie in Brit. Pat. Appl. 766 927, California Research Corporation (1954). Informationen über nicht-isomorphe Copolyamide, die in bestimmten Bereichen ihrer Zusammensetzung amorphe Strukturen aufweisen können, finden sich in einigen der vorstehenden Publikationen und bei A.J. Yu und R.D. Evans, J. Am. Chem. Soc., 20 5261-5365 (1959) sowie F.B. Cramer und R.G. Beamann, J. Polym. Sci.,

21, 237-250 (1956).

Sollte auf Grund der oben aufgeführten Publikationen und dort zitierter weiterer Arbeiten keine schlüssige Antwort möglich sein, ob eine gegebenes Copolyamid teilkristallin oder amorph ist oder welchen Schmelzpunkt es aufweist, so hilft ein Vorversuch zur Herstellung des betreffenden Produkts in einem kleinen Laborautoklaven weiter. Zu diesem Zweck werden die jeweiligen Komponenten zusammen mit Wasser vermischt und nach Spülen mit einem Inertgas im geschlossenen Autoklaven aufgeheizt. Nach Erreichen von 200 bis 230°C Produkttemperatur wird Wasserdampf durch Öffnen des Abgasventils abgelassen und unter weiterem Aufheizen auf 250 bis 290°C auf Umgebungsdruck entspannt. Dabei muss allerdings in Kauf genommen werden, dass im Verlauf dieser Prozedur höher schmelzende Copolyamide bei bestimmten Betriebszuständen spontan kristallisieren und den Rührer blockieren können. Das betreffende Produkt wird dem Autoklaven entnommen und mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) auf seinen Schmelzpunkt untersucht. Die DSC-Messung wird an ein- und derselben Probe zweckmässigerweise ein- bis zweimal wiederholt, um eine definierte thermische Vorgeschichte des jeweiligen Copolyamids sicherzustellen. Im einfachsten Fall kann anstelle eines Autoklaven auch ein drucklos betriebenes rühr- und inertisierbares Gefäss, z.B. ein Glaskolben, zur Durchführung des Vorversuchs verwendet werden. Die Temperatur am Ende der Reaktion sollte dabei ebenfalls zwischen 250 bis 290°C liegen.

Die oben genannten Publikationen beziehen sich zwar nur auf Produkte ohne dimerisierte Fettsäuren, aber trotzdem lassen sich aus deren Schmelzpunkten recht genaue Vorhersagen über das Schmelzverhalten der entsprechenden Copolyamide treffen, die bis zu ca. 30 Gew.-% dimerisierte Fettsäuren enthalten.

Es hat sich nämlich gezeigt, dass dimerisierte Fettsäuren in teilaromatischen Copolyamiden eine überraschend geringe Schmelzpunktdepression verursachen und das Kristallisationsverhalten nur wenig beeinträchtigen. Damit ist mit den dimerisierten Fettsäuren ein Mittel bereitgestellt worden, mit dem nicht nur die Zähigkeit teilkristalliner, teilaromatischer Copolyamide erhöht wird, sondern auch deren Schmelz- und Kristallisationsverhalten (Erstarrungstemperatur und -geschwindigkeit bei gegebener Abkühlrate) weitgehend beibehalten wird.

In dieser besonders günstigen Eigenschaftskombination sind die erfindungsgemässen Copolyamide den in der EP-PS 0550314 und EP-PS 0550315 beschriebenen Copolyamiden auf Basis Terephthatsäure, Hexamethylendiamin und Laurinlactam deutlich überlegen. Damit diese PA-6T/12-Formulierungen auf eine genügende Zähigkeit gebracht werden können, müssen sie mindestens 55 mol-% PA-12-Einheiten enthalten. Bei dieser Zusammensetzung beträgt der Schmelzpunkt allerdings nur noch 245°C und die Erstarrungsgeschwindigkeit ist vergleichsweise gering.

Die erfindungsgemässen Copolyamide können zur Regelung ihres Molekulargewichts selbstverständlich kleine Mengen aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Monocarbonsäuren und/oder Monoamine enthalten, die den Komponenten vor oder während der Polykondensation zugesetzt werden. Ihre Herstellung geschieht nach bekannten Verfahren, wie sie beispielsweise in der US-PS 4.831.108, US-PS 5.098.940, US-PS 5.708.125, EP-PS 0550315 oder der DE-PS 4.329.676 beschrieben sind.

Ferner ist es möglich die erfindungsgemässen Copolyamide je nach ihrer Verwendung auf verschiedene Weise weiter zu modifizieren. So ist bei den Copolyamiden, welche durch Spritzgiessen, Spritzgiessschweissen, Extrusion, Coextrusion, Blasformen, Tiefziehen und vergleichbare Verarbeitungsverfahren zu den entsprechenden Gegenständen umgearbeitet werden, der Zusatz von Verstärkungsmitteln und Füllstoffen wie Glasfasern, Kohlefasern, Mineralien und anderen Modifizierungsmitteln, beispielsweise Hitzestabilisatoren, UV-Stabilisatoren, flammhemmende Additive, Gleit- oder Entformungsmittel, gängige Praxis. Bei der Hitze- und UV-Stabilisierung kann unter anderem auf die Methoden und Additive zurückgegriffen werden, wie sie in der DE 195 37 614 C2 oder der EP-PS 0818.491 B2 beschrieben sind. Die erfindungsgemässen Copolyamide können weiterhin mit anderen Polymeren vermischt werden, z.B. anderen teilaromatischen oder aliphatischen Polyamiden, z.B. PA12 oder PA66, oder mit Polyolefinen, die mit polaren Gruppen, wie z.B. Carboxylgruppen oder Anhydridresten versehen sind, z.B. Polyethylen

(LDPE, LLDPE), Ethylen/Propylen-, Ethylen/1-Buten-Copolymere, EPDM und andere. Die Herstellung des erfindungsgemäßen Copolyamid kann nach bekannten Verfahren erfolgen. Stellvertretend ist auf die US-PS 5,708,125 und US-PS 4,831,108 zu verweisen.

Beispiele:

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Alle Produkte wurden nach einem mehrstufigen Verfahren hergestellt. Die Vorkondensatherstellung wurde nach dem in der US-PS 5.708.125 beschriebenen Verfahren durchgeführt, die Nachkondensation in der Schmelze entsprach unter anderem dem in der US-PS 4.831.108 beschriebenen Verfahren.

In der ersten Stufe wird zunächst bei 190°C eine wässrige Lösung der Komponenten mit 20-30 Gew.-% Wasser in einem mit Stickstoff inertisierbaren, gerührten Druckgefäß (V = 20 ltr) hergestellt. Bei dieser Temperatur wird zwei Stunden gerührt, bis sich ein Druck von etwa 1,0 MPa eingestellt hat. Nach Beendigung dieser Stufe wird die Lösung aus dem Vorlagegefäß unter Druck in einen 20 ltr-Rührautoklaven abgelassen und dort auf 260°C aufgeheizt, wobei durch wiederholtes Öffnen eines Abgasventils der Druck bei 3,3 MPa gehalten wird. Sobald nach etwa 2 Stunden - auch ohne weitere Betätigung des Ventils - der Druck konstant bleibt, wird das Bodenventil geöffnet und die Vorkondensat-Lösung abgelassen und in einen Zyklon versprüht. Dabei verdampft ein Grossteil des

Wassers und es bleiben unregelmässig geformte Partikel des betreffenden Vorkondensats zurück; die bei 80°C im Vakuum getrocknet und anschliessend zu einem Pulver vermahlen werden.

Zur Erzeugung der hochmolekularen Copolyamide werden die Vorkondensate in der Schmelze in einem gleichläufigen Doppelschneckenextruder vom Typ ZSK 25 (Fabrikat der Fa. Werner & Pfleiderer; Stuttgart, D) unter folgenden Bedingungen

nachkondensiert. Die hochviskose Polymerschmelze wird als Strang abgezogen, abgekühlt und granuliert

Vorkondensatdosierung und -durchsatz: 4 kg/h

Schneckendrehzahl: 100 UPM

Temperaturen (Zone 1-12):

30/40/100/300/350/370/370/370/370/ 360/330 und 330°C

Entgasung: Zone 10 unter N₂

Trocknung des Granulats: 24 Stunden bei 100°C im Vakuum

Die Lösungsviskosität von Vorkondensat und fertigem Copolyamid wurde in 0,5 Gew.-%iger Lösung in m-Kresol bei 20°C bestimmt. Die Bestimmung der Endgruppenkonzentrationen erfolgte mittels acidimetrischer Titration. Die Aminoendgruppen wurden in m-Kresol/iso-Propanol-2:1 (Gew.-Teile) als Lösungsmittel mit 0,1-normaler ethanolischer Perchlorsäure titriert. Die Titration der Carboxylendgruppen erfolgte in einem ortho-Kresol/Benzylalkohol-Gemisch

als Lösungsmittel mit 0,1-normalem tert-Butylammoniumhydroxid.

5 Die DSC-Messungen wurden mit dem Gerät der Firma TA-Instruments, Typ Universal V2.3C durchgeführt.

10 Zur Messung des Zug-Elastizitätsmoduls und der Reißdehnung wurde Zugversuche an spritzgegossenen Zugstäben gemäss ISO 527 durchgeführt. Die Messung von Schlag- bzw. Kerbschlagzähigkeit wurde nach ISO 179/2-1eU bzw. ISO 179/2-1eA an spritzgegossenen Prüfkörpern entsprechender Geometrie durchgeführt.

Die in den Beispielen verwendeten Abkürzungen haben folgende Bedeutung:

| | |
|-------|---|
| TPS | Terephthalsäure |
| HMD | Hexamethylendiamin |
| P1012 | Pripol 1012 |
| IPS | Isophthalsäure |
| ADS | Adipinsäure |
| ALS | ω -Aminolaurinsäure |
| NHP | Natriumhypophosphit (NaH_2PO_2) |
| WW | Weichwasser |
| RV | Relative Lösungsviskosität in 0,5%-iger Lösung in m-Kresol bei 20°C |
| [C] | Carboxylendgruppenkonzentration in meq/kg |
| [A] | Aminoendgruppenkonzentration in meq/kg |
| SMP | DSC-Schmelzpunkt (°C) |
| SZ | Schlagzähigkeit bei 23°C in kJ/m ² |
| KSZ | Kerbschlagzähigkeit bei 23°C in kJ/m ² |
| EMOD | Zug-Elastizitätsmodul in MPa |
| RD | Reissdehnung in % |

5

Tabelle 1 Rezepturen

| Beispiel | TPS | HMD | P1012 | IPS | ADS | ALS | NHP | WW |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | [Gew.-%] | [Gew.-%] | [Gew.-%] | [Gew.-%] | [Gew.-%] | [Gew.-%] | [Gew.-%] | [Gew.-%] |
| Vgl. 1a) | 28,60 | 29,15 | | 12,25 | | | 0,02 | 29,99 |
| Vgl. 2b) | 23,10 | 30,23 | | | 16,62 | | 0,02 | 30,03 |
| Vgl. 3c) | 20,36 | 14,66 | | | | 34,95 | 0,02 | 30,00 |
| 1 | 23,77 | 26,09 | 12,41 | 9,14 | | | 0,02 | 28,57 |
| 2 | 21,03 | 28,59 | 6,80 | | 14,99 | | 0,02 | 28,57 |
| 3 | 21,10 | 19,00 | 18,15 | | | 11,71 | 0,02 | 30,01 |

- a) gemäss EP 0360.611 (MITSUI)
 b) gemäss EP 0449.466 (MITSUI)
 c) gemäss EP 0550.314 (ELF ATOCHEM S.A.)

5

Tabelle 2: Relative Viskositäten, Endgruppen und DSC-Schmelzpunkte

| Beispiel | Vorkondensat | | | Copolyamid | |
|----------|--------------|-------|-------|------------|-----|
| | RV | [A] | [C] | RV | SMP |
| Vgl.1 | 1,137 | — | — | 1,91 | 330 |
| Vgl.2 | 1,125 | — | — | 1,93 | 315 |
| Vgl.3 | 1,122 | 1410 | 1247 | 1,87 | 248 |
| 1 | 1,107 | 1588 | 1378 | 1,82 | 323 |
| 2 | 1,141 | 1184 | 1010 | 1,98 | 305 |
| 3 | 1,119 | 1470 | 1297 | 1,84 | 294 |

10

Tabelle 3: Mechanische Eigenschaften der Copolyamide im trockenen Zustand

| Beispiel | SZ | KSZ | EMOD | RD |
|----------|-----------|-----|------|----|
| Vgl.1 | 58 | 4 | 3900 | 2 |
| Vgl.2 | 97 | 5 | 4000 | 3 |
| Vgl.3 | 40 % o.B. | 7 | 3300 | 5 |
| 1 | 60 % o.B. | 10 | 3100 | 4 |
| 2 | o.B. | 10 | 3060 | 6 |
| 3 | o.B. | 12 | 2700 | 9 |

o.B.: ohne Bruch

EMS-Chemie AG
OZ 915-DE

Patentansprüche

5

1. Teilkristalline, thermoplastisch verarbeitbare, teilaromatische Copolyamide, herstellbar durch Kondensation von mindestens den folgenden Monomeren bzw. dessen Vorkondensaten:

10

- a) Terephthalsäure
- b) wenigstens einer dimerisierten Fettsäure mit bis zu 36 Kohlenstoffatomen und
- c) wenigstens eines aliphatischen Diamins der Formel $H_2N-(CH_2)_x-NH_2$, worin x eine ganze Zahl von 6-18 bedeutet.

15

2. Copolyamide nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Schmelzpunkt dieser Copolyamide, gemessen mittels DSC (Differential Scanning Calorimetry), für $x = 6$ höchstens 335 °C beträgt.

20

3. Copolyamide nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine weitere aromatische Dicarbonsäure d) mit 8-12 C-Atomen vorhanden ist.

25

4. Copolyamide nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich eine aliphatische Dicarbonsäure e) mit 6-18 C-Atomen vorhanden ist.

30

5. Copolyamide nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als weitere Monomere f) zusätzlich eine Lactam und/oder eine Amino-

carbonsäure bevorzugt ω -Aminolaurinsäure mit 6-12 C-Atomen vorhanden sind.

- 5 6. Copolyamide nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die aromatische Dicarbonsäure d) Isophthalsäure ist.
7. Copolyamide nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die aliphatische Dicarbonsäure e) Adipinsäure ist.
- 10 8. Copolyamide nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß neben den Monomeren a), b) worin $x = 6$ ist, und c), Isophthalsäure (d) vorhanden ist und der Schmelzpunkt dieser Copolyamide, gemessen mittels DSC, mindestens 290°C beträgt.
- 15 9. Copolyamide nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß neben den Monomeren a), b) worin $x = 6$ ist, und c), Adipinsäure (e) vorhanden ist und der Schmelzpunkt dieser Copolymeren, gemessen mittels DSC, mindestens 270°C beträgt.
- 20 10. Copolyamide nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie neben den Monomeren a), b) worin $x = 6$ ist, c), Isophthalsäure (d) und Adipinsäure (e) vorhanden ist und der Schmelzpunkt dieser Copolyamide, gemessen mittels DSC, mindestens 265°C beträgt.
- 25 11. Copolyamide nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß neben den Monomeren a), b) worin $x = 6$ ist, und c), Laurinlactam (f) oder ω -Aminododekansäure (f) vorhanden ist und der Schmelzpunkt dieser Copolyamide, gemessen mittels DSC, mindestens 255°C beträgt.
- 30

12. Copolyamide nach einem der Ansprüche 1 und 3 bis 7,
dadurch gekennzeichnet, daß $x = 9, 10$ oder 12 ist.

5

13. Copolyamide nach Anspruch 12,
dadurch gekennzeichnet, daß neben den Komponenten a), b) und c) Adipinsäure (e) vorhanden ist.

10

14. Verwendung der Copolyamide nach einem der Ansprüche 1 bis 13
zur Herstellung von Gegenständen mittels thermoplastischer Verarbeitungsverfahren.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.